

## DIGESTIÓN ANAEROBIA DE SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA CÁRNICA

Jordi Palatsi<sup>1</sup>, Ángela Rodríguez-Abalde<sup>1</sup>, Belén Fernández<sup>1</sup>, Xavier Flotats<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>GIRO Centro Tecnológico, Centro IRTA-UPC. Rambla Pompeu Fabra 1, E-08100 Mollet del Vallès. E.mail: xavier.flotats@giroct.irta.cat

<sup>2</sup>Dept. Ingeniería Agroalimentaria y Biotecnología. Universitat Politècnica de Catalunya. Campus Mediterrani de la Tecnologia, Edificio D4, E-08860 Castelldefels

**Resumen:** En los últimos años, el GIRO ha trabajado en diferentes líneas de investigación relativas a la digestión anaerobia de subproductos animales (SPA) de la industria cárnica. En el presente trabajo se sintetizan algunos resultados obtenidos, correspondientes a la caracterización de los SPA y su biodegradabilidad anaerobia, al análisis de la dependencia de ésta en función del pretratamiento térmico aplicado, al estudio de la dinámica de las proteínas y de los lípidos durante la digestión anaerobia, al estudio de los fenómenos de inhibición por ácidos grasos de cadena larga (AGCL) y del proceso de adaptación de los microorganismos, al estudio de estrategias de prevención o de recuperación de reactores inhibidos y al estudio de los rendimientos de la codigestión anaerobia de deyecciones ganaderas con SPA. Estos trabajos indican que debe tenderse a desarrollar nuevos diseños de reactores y/o nuevas estrategias de operación, a fin de superar las limitaciones debidas a inhibición por nitrógeno amoniacal y AGCL

**Palabras clave:** SANDACH, ácidos grasos de cadena larga, nitrógeno amoniacal, codigestión.

### ANAEROBIC DIGESTION OF ANIMAL BY-PRODUCTS

**Abstract:** In the last few years, GIRO has worked in different research lines focussed on anaerobic digestion of animal by-products (ABP). A synthesis of some results is presented, corresponding to the characterization and anaerobic biodegradability of ABP, the analysis of the dependence between thermal pre-treatment and biodegradability or biodisponibility, the study of the dynamics of proteins and lipids during anaerobic digestion, the study of inhibition phenomena related to long chain fatty acids (LCFA) and the microorganisms adaptation process, the study of strategies to prevent or to recover inhibited reactors, and the study of the efficiency of anaerobic codigestion of manure, SPA and other organic waste. Results indicate that it is necessary to tend to design new reactor configurations, or new operational strategies, in order to overcome the limitations imposed by ammonia or LCFA inhibition.

**Key words:** Animal by-products, hydrolysis, inhibition, long chain fatty acids, ammonia nitrogen, codigestion.

### 1. Introducción

Se define subproducto animal (SPA) como “todo producto de origen animal no destinado al consumo humano por motivos sanitarios”. Dentro de esta definición, están incluidos algunos residuos de la industria agroalimentaria, decomisos y residuos del sector cárnico. En general se admite que entre un 32% y 68% (en peso) de los animales sacrificados en un matadero será destinado a consumo humano y el resto a subproductos, siendo la producción de estos últimos cercana a los 17 millones de toneladas anuales sólo en Europa (Woodgate y Van der Veen, 2004). En las últimas décadas, el tratamiento habitual de los SPA ha ido dirigido al aprovechamiento de determinadas fracciones como alimento animal y la utilización de otras en diferentes

sectores industriales. Sin embargo, la legislación que afecta a la eliminación de los SPA (Reglamento CE 1774/ 2002 del Parlamento Europeo y modificaciones posteriores CE 92/2005, CE 208/2006, CE 1576/2007 y CE 1069/2009) restringe su aprovechamiento alimentario por razones sanitarias, pero posibilita la implantación de nuevas tecnologías para su tratamiento, abriéndose un amplio campo de trabajo para la valorización energética mediante digestión anaerobia y el uso posterior del digestato, siempre que se hayan aplicado previamente procesos de pasteurización o esterilización, en función de la categoría en que se clasifique el SPA.

Los principales limitantes de la aplicación del proceso de digestión anaerobia a los SPA son la inhibición tanto por nitrógeno amoniacal como por ácidos grasos de cadena larga (AGCL), ambos productos intermedios de la descomposición anaerobia de proteínas y lípidos. Desde 2004, el GIRO ha participado en diferentes líneas de investigación para caracterizar y optimizar la digestión anaerobia de SPA. En el presente trabajo se presenta una síntesis de los resultados más relevantes obtenidos hasta el presente. Estos indican que debe tenderse a desarrollar nuevos diseños de reactores y/o nuevas estrategias de operación, a fin de superar las limitaciones debidas a inhibición por nitrógeno amoniacal y AGCL.

## 2. Caracterización de los SPA y biodegradabilidad anaerobia

Los SPAs pueden caracterizarse por un elevado contenido en materia orgánica, principalmente compuesta por proteínas y grasas. Existen pocas referencias bibliográficas en cuanto a la cuantificación, características y potenciales de metanización de los subproductos animales y de las corrientes residuales de matadero. Tritt y Schuchard (1992) y Edström *et al.* (2003) realizaron una primera revisión de los flujos de producción y estrategias de tratamiento de la industria cárnica Alemana y Suiza. Más recientemente, Hejnfelt y Angelidaki (2009) han caracterizado de forma individual las fracciones y los potenciales de metanización en mataderos de Dinamarca.

En la Tabla 1, se resumen la caracterización de diferentes tipos de SPA analizados durante estos años por el grupo de investigación del GIRO, mediante la cuantificación del contenido en; sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), nitrógeno total (NTK), nitrógeno amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ), contenido en grasa (Soxhlet) y demanda química de oxígeno (DQO), de acuerdo con Standard Methods (APHA, 1995).

Tabla 1. Composición de algunos SPA estudiados

Substrato	Sólidos Totales - ST (g kg <sup>-1</sup> )	Materia Orgánica (% ST)	Proteína* (g kg <sup>-1</sup> )	Grasa (g kg <sup>-1</sup> )
Grasa porcino	500-550	95-98	75-95	400-450
Grasa bovino	800-850	95-98	20-40	820-850
Decomisos(vísceras)	230-250	85-95	150-170	40-60
Tripería	180-190	95-98	70-80	85-90
Contenido ruminal	115-120	90-95	70-80	85-90
Sangre	150-200	92-95	145-200	Nd
Harinas de carne	950-970	70-80	520-560	110-130
Residuo Avícola	307-310	86-88	150-155	75-80
Lodos primarios EDAR	49,54	80,8	15,1	Nd
Lodos concentrados	77,95	79,3	20,4	Nd
M1 (mezcla 1)	79.69	98	11.38	10.08
M2 (mezcla 2)	36.00	95	63.29	20.92

\*El contenido en proteína se estimó a partir de una relación 6,25 proteína/Norg.

En la Tabla 1 se describen diferentes fracciones individuales de SPAs producidos en mataderos. También se incluyen fangos primarios y fangos concentrados de los habituales tratamientos físico-químicos de aguas de matadero, ya que son sustratos ampliamente utilizados en estrategias de cogestión. También se incluyen los resultados de mezclas representativas, M1 y M2 (en función de los flujos de producción), de los residuos producidos en mataderos de bovino-porcino (incluyendo las aguas residuales y los lodos primarios del tratamiento de esta agua). De los resultados expuestos en la Tabla 1, se observa un elevado contenido en materia orgánica, con diferente proporción lípido/proteína, en función del sustrato considerado.

A modo de ejemplo se exponen los resultados de ensayos de biodegradabilidad anaerobia (basados en Angelidaki *et al.*, 2009), en el que se utilizaron las mezclas M1 y M2 (Figura 1 y Tabla 2). De los resultados obtenidos con las mezclas M1 y M2 puede observarse un elevado índice de biodegradabilidad (94,9% y 86,1% respectivamente), pero obteniendo valores ligeramente menores para la mezcla con mayor porcentaje en proteína (M2), con la consiguiente menor tasa de producción de metano ( $L_{CH_4} \text{ kg}^{-1} \text{ DQO}_{in}$ ). Esta diferencia puede relacionarse con el mayor contenido en proteínas de difícil degradación, como proteínas estructurales tipo colágeno o queratina, consideradas de elevada resistencia a la degradación anaerobia (Suzuki *et al.*, 2006). A pesar de esto, las muestras con mayor contenido en grasa presentan menores velocidades iniciales de producción (pendiente de la curva de producción metano), pudiendo relacionar este efecto con una posible inhibición o limitación debida a lípidos-AGCL (Palatsi *et al.*, 2007).

Tabla 2. Valor medio y desviación estándar de los índices del ensayo de biodegradabilidad de las muestras M1 y M2.

Parámetro	M1	M2
Lípido/Proteína (gDQO/gDQO)	10.6	4.0
% Metanogénesis (% DQO <sub>in</sub> )	86.2±0.3	78.2±2.2
% Biodegradabilidad (% DQO <sub>in</sub> )	94.9±0.3	86.1±2.4
Índice de metanización ( $L_{CH_4} \text{ kg}^{-1} \text{ DQO}_{in}$ )	301.7±1.1	273.6±7.7
Potencial ( $m^3CH_4 \text{ t}^{-1}$ sustrato)	102.1±0.4	33.2±0.9

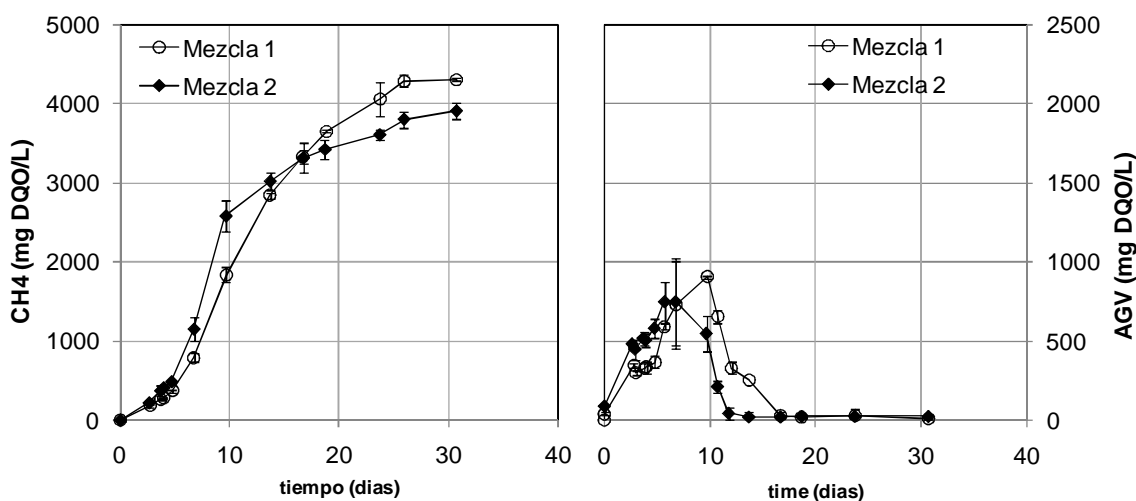


Figura 1. Producción acumulada de metano y concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) durante el ensayo de biodegradabilidad de las mezclas M1 y M2.

Los resultados de ensayos de biodegradabilidad anaerobia de otros substratos, como lodos residuales y lodos concentrados resultado de separación mediante coagulantes, del tratamiento primario de aguas residuales de matadero, y harinas de carne (Tabla 1) aportaron valores de biodegradabilidad del 82,5%, 64,0% y 89,8% respectivamente, en unidades de DQO, y potenciales de producción de metano de 28,0, 47,5 y 340,5  $m^3CH_4/t$  residuo fresco, respectivamente. El elevado contenido en nitrógeno de las harinas de carne (90-100 g  $N_{NTK}/kg$ ) limita la concentración máxima admisible para digestión anaerobia.

### 3. Efecto de los pre-tratamientos

El pre-tratamiento, según los Reglamentos de la Comisión Europea, es necesario para aplicar la digestión anaerobia como método de valorización del SPA. Según estos, están permitidos la pasteurización (70° durante 60 minutos), la esterilización (133°C y 3 bares durante 20 minutos), la hidrólisis alcalina (NaOH o KOH a 150°C y 4 bares durante 3 horas), la hidrólisis a alta presión y temperatura (180°C y 12 bares durante 40 minutos) y la hidrólisis a alta presión (220°C durante 20min a 25 bares). En este último caso, los materiales deben ser previamente desgrasados.

Los pre-tratamientos pueden afectar a la relación entre la DQO soluble (DQOs) y total (DQOt), posibilitando que el material orgánico sea más accesible a los microorganismos. En algunos casos, el pre-tratamiento también afecta a la velocidad de descomposición, mejorando la tasa de producción de metano ( $L_{CH_4} d^{-1}$ ), o mejorando el índice de metanización ( $L_{CH_4} kg^{-1} DQO_{in}$ ). Los pre-tratamientos más estudiados con residuos sólidos de matadero, y que se han llevado a cabo a escala industrial, han sido los térmicos. Con ellos, además de la higienización del material, se han conseguido incrementos muy elevados del ratio DQOs/DQOt y de la producción de metano. Un ejemplo son los resultados del GIRO (Rodríguez-Abalde *et al.*, 2009), observando incrementos, respecto al residuo inicial, de alrededor un 120% y de un 225% en el ratio DQOs/DQOt después de pasteurizar SPA de matadero avícola y de cerdo, respectivamente, e incrementos en la producción de metano del orden del 53-66% después de pasteurizar y esterilizar un SPA de cerdo, respectivamente. También otros grupos observaron aumentos considerables en estos índices (Luste *et al.*, 2009; Edström *et al.*, 2003).

El incremento de la solubilización de la DQO mediante pretratamiento térmico puede comportar la producción de inhibidores de la digestión anaerobia, o la aparición de compuestos recalcitrantes y/o tóxicos formados al aplicar altas temperaturas a materiales que contienen elevadas proporciones de proteínas e hidratos de carbono (Stuckey y McCarty, 1984; Dwyer *et al.*, 2008). Un ejemplo de este efecto negativo ha sido obtenido durante la pasteurización de un SPA avícola con una elevada concentración de carbohidratos (Rodríguez-Albalde *et al.*, 2009), observando una disminución de la tasa de producción de metano, a pesar del elevado aumento del ratio DQOs/DQOt. Los resultados anteriores confirman que no existe una relación directa entre un aumento de la fracción soluble, respecto al particulado, y un incremento en la tasa de producción de metano, biodegradabilidad y biodisponibilidad.

### 4. Dinámica de proteínas e inhibición por $N-NH_4^+$

La fase limitante en la descomposición de las proteínas de origen cárnico es su hidrólisis, con constantes de hidrólisis comprendidas entre 0,65 y 0,7  $d^{-1}$ , según cinética de primer orden (Flotats *et al.*, 2006; Palatsi *et al.*, 2007). La acidogénesis de

aminoácidos (aa) es un proceso más rápido, viéndose favorecida por la actividad metanogénica. En experimentos discontinuos simultáneos con gelatina y harinas de carne, se comprobó que la velocidad de consumo se multiplicaba por dos con un aumento del 60% en la actividad metanogénica en el medio, obteniéndose valores de la tasa máxima de consumo de aa de  $100,2 \text{ g DQO}_{aa} \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{biomasa} \cdot \text{d}^{-1}$ , correspondiente a velocidades máximas de crecimiento de microorganismos acidogénicos de  $8,02 \text{ d}^{-1}$ , para harinas de carne. La mayor actividad metanogénica estaba inducida por la presencia de grasas en las harinas.

Siendo la hidrólisis la etapa limitante, pueden simplificarse los modelos dinámicos representando la descomposición de las proteínas de origen animal considerando solamente esta etapa y adoptando la simplificación de que el amonio se libera en esta fase. Con esta simplificación, Vavilin *et al.* (2008) estimó la constante de hidrólisis con datos de la evolución del amonio en un ensayo de biodegradabilidad de la gelatina, obteniendo resultados similares a Flotats *et al.* (2006), quienes utilizaron el modelo ADM1. Esta misma simplificación permitió resultados satisfactorios aplicada al estudio de la biodegradabilidad de residuos cárnicos frescos (Palatsi *et al.*, 2007). A pesar de ser la hidrólisis la etapa limitante para proteínas de origen animal, debe notarse que el valor de la constante de hidrólisis es más elevado que el de desintegración y/o hidrólisis de la mayoría de sustratos complejos utilizados como base para codigestión, de forma que comparativamente la descomposición de proteínas animales de residuos cárnicos será rápida y puede dar lugar a sobrecargas orgánicas por acumulación de AGV.

El principal limitante de la digestión anaerobia de proteínas es el efecto negativo del amonio liberado durante acidogénesis de aa. En experimentos de codigestión de purines de cerdo y harinas de carne, se observó una reducción de las eficiencias de producción de biogás conforme aumentaba la concentración de  $\text{N-NH}_4^+$  en el reactor, medida en el efluente. En la Figura 2 se muestran los valores de producción de biogás obtenidos en función de la concentración de nitrógeno amoniacal. En estos experimentos se operó con velocidades de carga orgánica de hasta  $6,5 \text{ kg}_{DQO} \text{ m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , concluyéndose que no debería operarse con proporciones superiores a 2,5% en peso de harinas de carne, tanto para evitar sobrecargas orgánicas como para evitar inhibición severa por amonio.

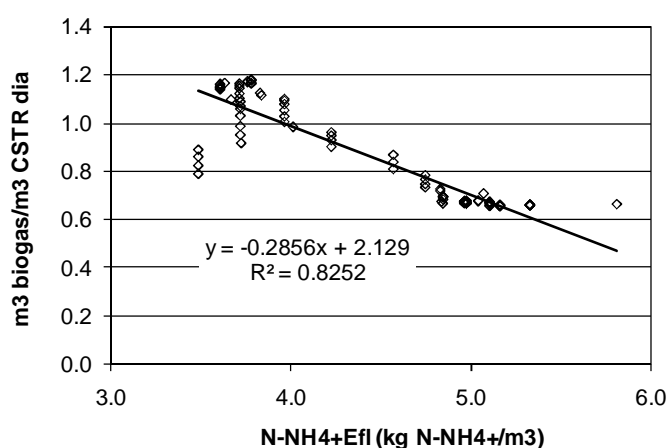


Figura 2. Producción volumétrica de biogás en un reactor de mezcla completa, en función de la concentración de  $\text{N-NH}_4^+$ , tratando mezclas de purines de cerdo y harinas de carne.

La especie descrita como inhibidor es el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), y su concentración depende

de la concentración de  $\text{NH}_4^+$ , el pH y la temperatura del medio. Los microorganismos más afectados por la inhibición de amoníaco son los metanógenicos acetoclásticos (Hansen *et al.*, 1998). En un estudio reciente, se ha sugerido que la adaptación de la biomasa a  $\text{NH}_3$  se corresponde a un cambio en la población metanogénica hacia metanógenos hidrogenotróficos por la proliferación de microorganismos sintróficos en la oxidación del acético (SAO) (Schnürer y Nordberg, 2008). Karlsson *et al.* (2009) enriquecieron cultivos de SAO y observaron la transformación del acético a  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ , y la consiguiente transformación completa a  $\text{CH}_4$  en medios con concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  de hasta  $25 \text{ g}_\text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ , que no afectó significativamente la población hidrogenotrófica. Los microorganismos SAO tienen un tiempo de duplicación de 28 días (Schnürer y Nordberg, 2008) y, por tanto, los reactores continuos donde se desee actividad SAO deben estar diseñados para garantizar tiempos de retención celular superiores a 41 días (tiempo estimado de generación de SAO).

## 5. Dinámica de lípidos, AGCL e inhibición

Los lípidos son inicialmente hidrolizados a glicerol y a AGCL, que son posteriormente transformados en hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y acético (Ac) por bacterias sintróficas acidogénicas y, finalmente, en metano ( $\text{CH}_4$ ) mediante las *archaeae* metanogénicas. La ruta degradativa de los AGCL, conocida como proceso de  $\beta$ -oxidación, ha sido descrita como la principal etapa limitante en el proceso de digestión anaerobia de materiales lipídicos (Lalman y Bagley, 2002). La acumulación de AGCL se describe como un proceso inhibitorio de la metanogénesis y se asocia a problemas operacionales, como la formación de espumas o el lavado de la biomasa. Este fenómeno de inhibición se había atribuido inicialmente a una toxicidad irreversible, con el consecuente daño celular (Hwu y Lettinga, 1997). Estudios posteriores han demostrado que los AGCL producen una inhibición reversible, relacionada con la naturaleza física de la adsorción de estos compuestos sobre las paredes celulares, impidiendo el transporte de sustratos y metabolitos, y que es posible recuperar reactores inhibidos mediante la estrategia adecuada (Palatasi *et al.*, 2009).

Estudios específicos de caracterización de los fenómenos de adsorción (cálculo de las isotermas de adsorción) y estudios de caracterización de la biomasa utilizando técnicas de tinción (dye stain) y microscopía de fluorescencia han permitido caracterizar la adsorción superficial de AGCL y su metanización (Palatsi., 2010). En la Figura 3a se muestra el aspecto bajo microscopía láser confocal (CLSM, Olympus-Japan) de un gránulo de biomasa anaerobia, sometido a un pulso de AGCL. Las tinciones utilizadas fueron DAPI (4',6-diamidino-2-fenylindole), o indicador de la presencia de biomasa ("*blue chanel*"), y Nile Red (9-diethylamino-5H-benzo[ $\alpha$ ]phenoxazine-5-one), o indicador de hidrofobicidad o presencia de lípidos ("*red chanel*"). En la Figura 3a puede apreciarse claramente la acumulación de AGCL en la pared exterior del gránulo, con el consecuente bloqueo en el transporte de nutrientes, causando la inhibición. Esta caracterización de los fenómenos de adsorción se completó mediante ensayos discontinuos de competencia con adsorbentes sintéticos (Palatsi., 2010). La introducción de un aditivo con capacidad elevada de adsorción en el medio anaerobio, por ejemplo bentonitas, tenía la finalidad de proteger la biomasa anaerobia de los fenómenos de adsorción y, por tanto, de la inhibición metabólica. En la Figura 3b se compara la metanización del AGCL con y sin el aditivo en ensayo discontinuo. La estrategia de prevención mediante la adición de una concentración inicial de bentonita en el medio aumenta la tasa de producción de metano respecto a las muestras sin adición.

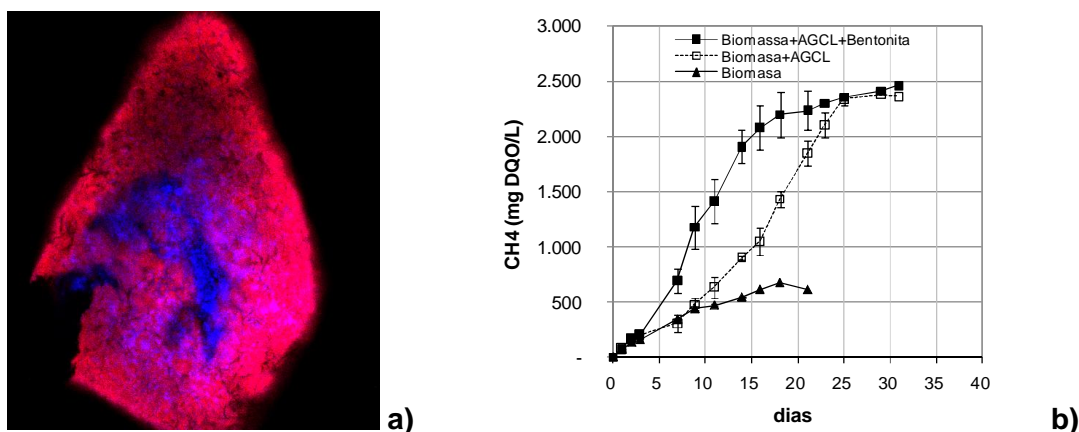


Figura 3. Estudio de la degradación anaerobia de AGCL: a) CLSM “merged” imagen de biomasa granular a baja amplificación (10x), sometida a LCFA. b) Evolución de la producción de metano en un ensayo discontinuo con biomasa granular frente a una concentración inhibitoria de AGCL ( $0,5 \text{ g}_{\text{C18:1}} \text{ L}^{-1}$ ), con y sin adición de un adsorbente ( $5 \text{ g}_{\text{bentonita}} \text{ L}^{-1}$ ).

A pesar de que el fenómeno de inhibición por AGCL está ampliamente documentado y tiene un impacto significativo en el proceso de digestión, este fenómeno todavía no se ha incluido en el modelo de referencia ADM1 (Batstone *et al.*, 2002) o en sus revisiones posteriores. En otros modelos se ha tenido en cuenta el fenómeno de inhibición por AGCL, mayoritariamente basado en cinéticas de inhibición no-competitiva de los procesos hidrolíticos y metanogénicos (Salminen *et al.*, 2000; Lokshina *et al.*, 2003). En una aproximación a los fenómenos de inhibición por AGCL, Palatsi *et al.* (2010) incluyeron en el ADM1 una modificación de la cinética de inhibición no-competitiva para los AGCL, cuya constante de inhibición era función de la relación sustrato inhibidor ( $S_{\text{AGCL}}$ ) y biomasa  $\beta$ -oxidativa ( $X_{\text{AGCL}}$ ), creando un modelo denominado “inhibition-adsorption”. Esta aproximación, utilizando sustrato sintético (oleico C18:1), ha mostrado resultados más satisfactorios que otras cinéticas de inhibición (Palatsi *et al.*, 2010). Además se comprobó la posibilidad de adaptación de la biomasa anaerobia a los AGCL mediante ensayos discontinuos consecutivos de inhibición. La utilización de técnicas de biología molecular (PCR-DGGE-secuenciación) para identificar la biomasa  $\beta$ -oxidativa, junto con las hipótesis planteadas en la modelización matemática, permitió concluir sobre la importancia del crecimiento específico de las poblaciones implicadas en el proceso de degradación de AGCL. De estos resultados se concluye la necesidad de elevados tiempos de retención celular en el reactor, con la finalidad de tener una eficiente degradación de estos compuestos.

## 6. Codigestión

A pesar de la gran experiencia en la aplicación de la digestión anaerobia en el tratamiento de aguas residuales de matadero (Arvanitoyannis *et al.*, 2008), la alta concentración de grasa y proteína de los SPA hace que el residuo sea difícil de metanizar por sí solo debido a los limitantes expuestos anteriormente, siendo una de las estrategias de optimización la codigestión con otros residuos. El término *codigestión* se utiliza para denominar la digestión anaerobia conjunta de dos o más sustratos de diferente origen, para complementar composiciones y obtener perfiles de descomposición más adecuados.

En un estudio realizado a escala laboratorio para seleccionar la mejor mezcla de codigestión con SPA pasteurizados (residuos sólidos de categoría 3 procedentes de

un matadero porcino), se evaluó la adición de varios residuos a un digestor continuo de mezcla completa, operado con un tiempo de residencia hidráulico (TRH) de 20-30 días y una velocidad de carga orgánica (VCO) de 2-3  $\text{kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ . Se evaluaron distintas mezclas teniendo en cuenta el incremento de la degradación de materia orgánica (DQO) y el rendimiento o producción de metano por unidad de volumen de reactor ( $\text{m}^3_{\text{CH}_4}/\text{m}^3\text{d}$ ).

La adición de 1% en peso de SPA pasteurizado (equivalente al 7% de los SV influente), cuando el otro residuo mayoritario era purín porcino, mejoró el rendimiento, pasando de 0,22  $\text{m}^3_{\text{CH}_4} \text{m}^{-3}\text{d}^{-1}$  para el purín solo a 0,47  $\text{m}^3_{\text{CH}_4} \text{m}^{-3}\text{d}^{-1}$  (incremento del 120%), y la degradación de DQO también mejoró de 30% a 48% (Tabla 3). El aumento de la concentración de SPA pasteurizado hasta un 36% de los SV del influente hizo disminuir el rendimiento y la degradación, a 0,39  $\text{m}^3_{\text{CH}_4} \text{m}^{-3}\text{d}^{-1}$  y 44%, respectivamente. Los rendimientos por unidad de SV obtenidos son ligeramente superiores a los referenciados en la codigestión de SPA con purines y fruta (270-350  $\text{L}_{\text{CH}_4} \text{kg}^{-1}_{\text{SV}}$ ; Alvarez *et al.*, 2008) o SPA y lodos de EDAR (380-430  $\text{L}_{\text{CH}_4} \text{kg}^{-1}_{\text{SV}}$ ; Luste *et al.*, 2010).

Tabla 3. Codigestión con SPA pasteurizado. Nomenclatura: P-purín, Sp-SPA pasteurizado, G-glicerina.\* Reactor operado sólo con purines porcinos.

Períodos	P1*	P2	P3	P4	P5	P6
P:Sp:G (%SV in)	100:0:0	93:7:0	64:36:0	40:60:0	34:50:16	35:47:18
C/N influente (g/g)	6,2	6,1	6,3	5,7	7,3	9,2
TRH (d)	23	20	34	33	31	31
VCO ( $\text{kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3\text{d}$ )	0,8	2,9	2,6	2,1	2,4	3,2
Deg. DQO (%)	30%	48%	44%	38%	51%	55%
$\text{CH}_4$ (%v/v)	65%	73%	73%	72%	71%	71%
Rendimientos:						
$\text{m}^3_{\text{CH}_4}/\text{m}^3\text{d}$	0,22	0,47	0,39	0,29	0,48	0,64
$\text{L}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{SVin}}$	219	472	392	294	476	640
Efluente:						
$\text{N-NH}_4^+$ (g/L)	1,69	2,79	3,41	2,68	2,70	2,46
AGV (% DQOt <sub>in</sub> )	1,5%	3,6%	2,8%	1,8%	4,2%	1,9%

Cuando la alimentación (SV) estuvo compuesta mayoritariamente por el SPA pasteurizado (período 4, P4, de la Tabla 3), la codigestión con purines no aseguró una operación estable, a pesar de trabajar a un TRH de 30 días. En la Tabla 3 se observa que con un 60% de los SV del influente debidos al SPA pasteurizado, la degradación baja hasta un 38%. Si se introduce un tercer residuo, en este caso residuo con glicerina (residuo de la producción de biodiesel a partir de aceites usados) en un 16% SV influente, se mejora el rendimiento y la degradación, de 0,29 a 0,48  $\text{m}^3_{\text{CH}_4} \text{m}^{-3}\text{d}^{-1}$  y de 38% a 51% DQO, respectivamente, para una misma VCO (2.1-2.4  $\text{kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3\text{d}$ ), correspondientes a los períodos P4 y P5 de la Tabla 3. La introducción de este tercer cosubstrato permite ajustar la relación C/N de 6 a 9 si la proporción de glicerina crece hasta un 18% SV influente, observándose mejores rendimientos todavía y alcanzado un valor de 0,64  $\text{m}^3_{\text{CH}_4} \text{m}^{-3}\text{d}^{-1}$  y una degradación del 55% DQO, de forma similar a lo observado en otros trabajos (Salminen *et al.*, 2003; Cuetos *et al.*, 2007).



## 7. Conclusiones

Los residuos de la industria cárnica, con un alto contenido en grasas y proteínas, presentan un elevado potencial de producción energética mediante codigestión anaerobia, pero los fenómenos de inhibición por ácidos grasos de cadena larga (AGCL) y amoníaco limitan su tratamiento a elevadas cargas. Los estudios realizados hasta el presente indican que los pretratamientos térmicos ayudan a aumentar la biodisponibilidad, si la presencia de carbohidratos es baja, que es posible adaptar los microorganismos a altas concentraciones de AGCL si se consiguen altas relaciones biomasa/AGCL, o bien si se usan aditivos para reducir el impacto de la adsorción sobre los microorganismos, y que su codigestión con otros residuos orgánicos puede permitir operaciones estables. Tanto para evitar la inhibición por AGCL como amoníaco, es necesario avanzar en el desarrollo de sistemas con alta tasa de retención de microorganismos, a fin de obtener altos tiempos de retención celular.

**Agradecimientos:** Los trabajos expuestos han sido financiados en el marco de los proyectos BIOESUCA (MEC CIT-120000-2005-11, junto con convenio con la empresa ABANTIA), CAD/CRAI (MEC ENE2004-00724), NIREC (EU, COOP-CT-2006-033130), OPA\_LAP (MICINN, ENE2007-65850) y PROBIOGAS (MICINN, PSE-120000-2008-10).

## 8. Bibliografía

- Alvarez R., Liden G. (2008). Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, fruit and vegetable waste. *Renew. Energy*, 33, 726-734.
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, L., Guwy, A., Jenicek, P., Kalyuzhnyi, S., van Lier, J. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Wat. Sci. Technol.*, 59(5), 927-934.
- APHA, AWWA, WEF. (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Arvanitoyannis I., Ladas D. (2008). Meat waste treatment methods and potential uses. *Int.J.Food Sci.Technol.*, 43, 543-559.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A., 2002. Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, IWA Publishing, London.
- Cuetos M.J., Gómez X., Otero M., Morán A. (2007). Anaerobic digestión of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Biochem.Eng.J.*, 40(1), 99-106.
- Dwyer J., Starrenburg D., Tait S., Barr K., Batstone D.J., Lant P.(2008). Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour, without decreasing degradability. *Water Research.*, 42(18), 4699-4709.
- Edström, M., Nordberg, A., Thyselius, L. (2003). Anaerobic treatment of animal byproducts from slaughterhouses at laboratory and pilot scale. *Appl.Biochem.Biotechnol.*, 109, 127-138.
- Flotats, X., Palatsi, J., Ahring, B.K., Angelidaki, I. (2006). Identifiability study of the proteins degradation model, based on ADM1, using simultaneous batch experiments. *Water Science and Technology*, 54(4), 31-39.
- Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Res.*, 32, 5-12.
- Hejnfelt, A., Angelidaki, I. (2009). Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. *Biomass and Bioenergy*, 33, 1046-1054.
- Hwu, S.H., Lettinga, G. (1997). Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in

- mesophilic and thermophilic sludges. *Enzyme and Microbial Technology*, 21, 297-301.
- Karlsson, M., Roos, S., Schnürer, A. (2009). Ammonia tolerant syntrophic acetate-oxidizing bacteria involved in the methanogenic degradation of protein-rich material. In: *Abstract book of The Third International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering (3IMEBE)*, Palma de Mallorca, pp. 292.
- Lalman, J.A., Bagley, D.M. (2002). Effect of C18 long chain fatty acids on glucose, butyrate and hydrogen degradation. *Water Research*, 36, 3307-3313.
- Lokshina, L.Y., Vavilin, V.A., Salminen, E., Rintala, J., (2003). Modeling of anaerobic degradation of solid slaughterhouse waste. Inhibition effect of long-chain fatty acids or ammonia. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109(1-3), 15-32.
- Luste S., Luostarinen S. (2010). Anaerobic co-digestion of meat-processing by-products and sewage sludge. Effect of higienization and organic loading rate. *Biores.Technol.*, 101, 2657-2664.
- Luste S., Luostarinen S., Sillanpää M. (2009). Effect of pre-treatments on hydrolysis and methane production potentials of by-products from meat-processing industry. *Journal of Hazardous Materials*. 164, 247-255.
- Palatsi, J., Illa, J., Prenafeta, F.X., Laurení, M., Fernández, B., Angelidaki, I., Flotats, X. (2010). Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: batch test, microbial community structure and mathematical modelling. *Bioresource Technology*, 101, 3343-2251.
- Palatsi, J. (2010). Anaerobic Digestion of Slaughterhouse Waste: Impact of the LCFA Inhibition. Ph.D. Thesis, Universidad de Lleida.
- Palatsi, J., Laurení, M., Andrés, M.V., Flotats, X., Nielsen, H.B., Angelidaki, I. (2009). Strategies for recovering inhibition caused by long-chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. *Bioresource Technology*, 100: 4588-4596.
- Palatsi, J., Fernández, B., Vavilin, V.A., Flotats, X. (2007). Anaerobic biodegradability of fresh slaughterhouse waste: interpretation of results by a simplified model. *11<sup>th</sup> World Congress on Anaerobic Digestion (AD11)*. *Bioenergy for our future*. Brisbane (Australia), 23-27 septiembre 2007.
- Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M., Alves, M.M. (2005). Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: Evidence of mass transfer limitation caused by long chain fatty acid accumulation onto anaerobic sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, 92(1), 15-23.
- Rodríguez-Abalde, A., Fernández, B., Flotats, X. (2009). Effect of thermal pre-treatments on biogas production potential of solid slaughterhouse wastes. In De Santi, G.F., Dallemand, J.F., Ossenbrink, H., Grasi, A., Hem, P. (Eds). *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition; From Research to Industry and Markets*. Hamburg, Germany, pp. 252-256.
- Salminen, E., Rintala, J., Lokshina, L.Ya., Vavilin, V.A., (2000). Anaerobic batch degradation of solid poultry slaughterhouse waste. *Wat. Sci. Technol.*, 41(3), 33-41.
- Salminen E., Einola J., Rintala J. (2003). The methane production of poultry slaughtering residues and effects of pretreatments on the methane production of poultry feather. *Environ.Technol.*, 24, 1079-1086.
- Schnürer, A., Nordberg, Å. (2008). Ammonia, a selective agent for methane production by syntrophic acetate oxidation at mesophilic temperature. *Water Science and Technology*, 57(5), 735-740.
- Stuckey D.C, McCarty P.L. (1984). The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge. *Water Res.*, 18(11), 1343-1353.
- Suzuki, Y., Tsujimoto, Y., Matsui, H., Watanabe, K. (2006). Decomposition of extremely hard-to-degrade animal proteins by thermophilic bacteria. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 102(2), 77-81.
- Tritt, W.P., Schuchard, F. (1992). Materials flow and possibilities of treating liquid and solid wastes from slaughterhouses in Germany. A review. *Bioresource Technology*, 41(3), 235-245.
- Vavilin, V.A., Fernandez, B., Palatsi, J., Flotats, X. (2008). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. *Waste Management*, 28(6), pp 939-951.
- Woodgate, S., van der Veen, J. (2004). The role of fat processing and rendering in the European Union animal production industry. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*, 8(4), 283-294.